第27卷 第1期
2015年1月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.1
Jan. 2015

装载缓蚀剂的蒙脱土对环氧涂层耐蚀性能的研究

刘明明[1] 邓静伟[2] 刘福春[1] 唐 囡[2] 韩恩厚[1] 万军彪[2] 尹桂来[2]

1. 中国科学院金属研究所 中国科学院核用结构材料与安全性评价重点实验室 沈阳 110016;
2. 国家电网江西省电力科学研究院 南昌 330096

摘要:将不同比例的装载缓蚀剂蒙脱土和环氧树脂混合制备出纳米复合环氧涂层。根据电化学阻抗谱 (EIS) 和盐雾实验对涂层的耐蚀性进行表征。结果表明,3%装载蒙脱土环氧涂层的水扩散系数为9.89×10^{-11} cm^2/s,孔隙率为2.22×10^{-8},整个浸泡过程中阻抗值在10^9 Ω·cm^{2}以上,表现出最佳的耐蚀性。

关键词:装载蒙脱土 环氧涂层 防腐蚀涂料 输变电设备
中图分类号:TG172 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2015)01-0054-05

Effect of Inhibitor-grafted Montmorillonite on Corrosion Resistance of Epoxy Coatings

LIU Mingming[1], DENG Jingwei[2], LIU Fuchun[1], TANG Nan[2], HAN En-Hou[1], WAN Junbiao[2], YIN Guilai[2]

1. Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;
2. State Grid Jiangxi Electric Power Research Institute, Nanchang 330096, China

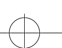
Abstract: Nanocomposite epoxy coatings were prepared with different proportion of epoxy resin and inhibitor-grafted montmorillonite. The effect of the inhibitor-grafted montmorillonite on the corrosion resistance of epoxy coating on hot dip galvanized steel sheet was investigated by using salt spray tests and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that among the coatings tested, the one with 3% of the inhibitor-grafted MMT exhibits the most superior corrosion resistance with water diffusion coefficient of 9.89×10^{-11} cm^2/s and porosity of 2.22×10^{-8} respectively; while its impedance values is above 10^9 Ω·cm^2 during the whole immersion times.

Key words: loaded montmorillonite, epoxy coating, anticorrosion material, power transmission equipment

1 前言

环氧树脂具有优良的物理力学性能、粘结性能、电绝缘性能、耐化学品性能等,被广泛应用于防腐涂料、复合材料、高性能胶粘剂、电绝缘材料等领域[1-3]。蒙脱土属于2∶1型层状硅酸盐,其单体晶胞是由二层硅氧四面体和一层铝氧八面体通过共用氧原子连接的,但是由于其表面强烈的亲水性,在有机相中的分散问题是困扰研究者的一个难题,为解决这一问题,需在制备纳米复合材料前,先对蒙脱土进行有机化处理,其表面由亲水性向亲油性转变,同时增大其层间距,一方面利于其与聚合物的相容,另一方面利于环氧树脂、固化剂等通过装载进入到蒙脱土层间,

定稿日期:2014-11-03
基金项目:国家电网公司科技项目 (521820130014) 和国家重点基础研究发展计划项目 (2014CB643304) 资助
作者简介:刘明明,女,1986年生,硕士
通讯作者:刘福春,E-mail: fcliu@imr.ac.cn,研究方向为纳米复合涂层和防腐涂层
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.284



形成装载型或剥离型纳米复合材料，近年来关于蒙脱土/环氧树脂纳米复合材料的研究报道很多[4-13]。

刘福春等[14]在环氧/粘土纳米复合材料中用极性低的十八烷基胺表面改性剂处理粘土可得到剥离结构，而用极性高的十八烷基三甲基氯化铵表面改性剂处理的粘土得到插层结构。刘明明等[15]研究了二次装载蒙脱土的制备及其对环氧涂层耐蚀性的影响，指出十八烷基胺以及8-羟基喹啉进入到蒙脱土层间，蒙脱土层间距由1.17 nm分别增加到1.57和1.82 nm，电化学阻抗谱结果显示装载缓蚀剂的蒙脱土/环氧涂层耐蚀性最佳。本文在前期工作的基础上，利用盐雾实验和电化学阻抗谱研究了不同比例装载缓蚀剂的蒙脱土对环氧涂层耐蚀性的影响。

2 实验方法

先用十八烷基胺对蒙脱土进行表面改性，再把缓蚀剂8-羟基喹啉与改性蒙脱土按1∶10比例 (质量分数) 混合，抽真空，去离子水洗涤，乙醇清洗、干燥，得到装载缓蚀剂的蒙脱土。

将1%、3%和5%的装载缓蚀剂的蒙脱土 (占干膜的质量分数)，环氧树脂 (固体含量75%)、二甲苯等一起加入到球磨罐中，球磨4 h，得到所需涂料的基料。固化剂为聚酰胺，基料与固化剂配比为质量比100∶36。

以热镀锌板 (150 mm×75 mm×3 mm) 为基体，丙酮除油，无水乙醇除水。采用空气喷涂方法制备涂层，喷涂压力为0.4~0.7 MPa，室温下放置7 d，得到二次装载蒙脱土/环氧复合涂层，用于盐雾实验和电化学实验。为了保证实验的准确性，每种配方平行试样3块。涂层干膜厚度：(55±5) μm，空气压缩机型号为7A-0.85/7，喷枪型号为W-71。

电化学阻抗谱 (EIS) 测试采用273A电化学综合测试系统。在开路电位下进行测量，测量频率范围为10^5~10^{-2} Hz，测量信号为幅值10 mV的正弦波。采用三电极体系，辅助电极为铂电极，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，涂层/基体试样为工作电极，工作电极的有效工作面积约为12.56 cm^2，腐蚀介质为3.5%NaCl溶液。实验所得到的电化学阻抗数据用ZSimpWin阻抗分析软件进行处理与分析。

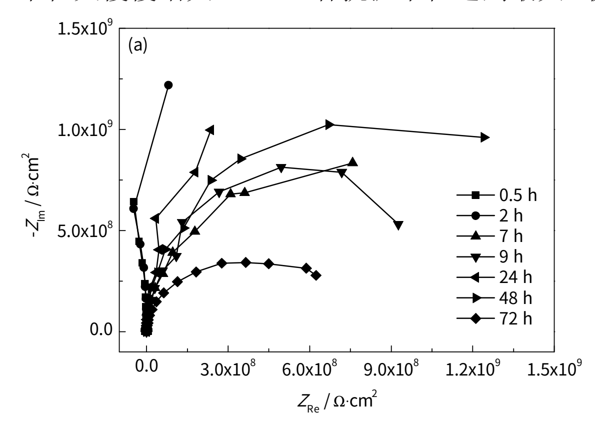
依据国家标准GB/T 1771-2007 进行盐雾实验，采用连续喷雾方式。溶液为5%NaCl溶液，实验温度为 (35±2) ℃。实验试样采用评价起泡面积使用百分格板，小泡：肉眼明显可见，直径0.5 mm以下；中泡：直径0.6~1 mm；大泡：直径1.1 mm以上。

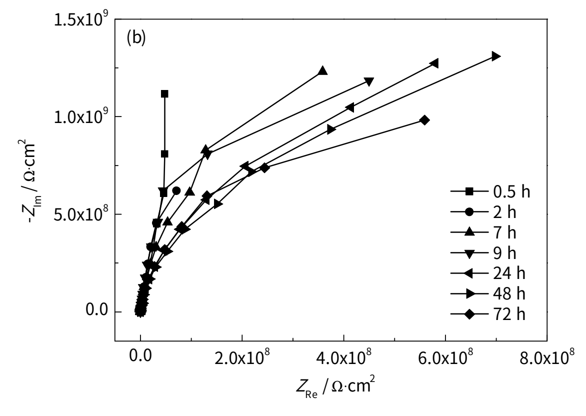
用ESEM XL30 FEG环境扫描电镜型 (ESEM) 观察涂层微观形貌。先将盐雾实板划痕两侧剥离，根据腐蚀情况选取腐蚀区域，线切割成1 cm两侧剥离，用环氧树脂进行封样，金相预磨、抛光，备用。用扫描电镜观察前，试样表面进行喷金处理，测试电压为10 kV。同时采用ESEM所携带的能谱仪 (EDX) 来分析涂层中元素的种类和含量。

3 结果与讨论

3.1 涂层的EIS分析

图1为不同比例装载缓蚀剂的蒙脱土/环氧涂层的Nyquist图。可以看出，1%涂层容抗弧半径在浸泡初期随着浸泡时间的延长逐渐减小，9 h左右容抗弧半径又慢慢增大，至24 h容抗弧半径达到最大，最





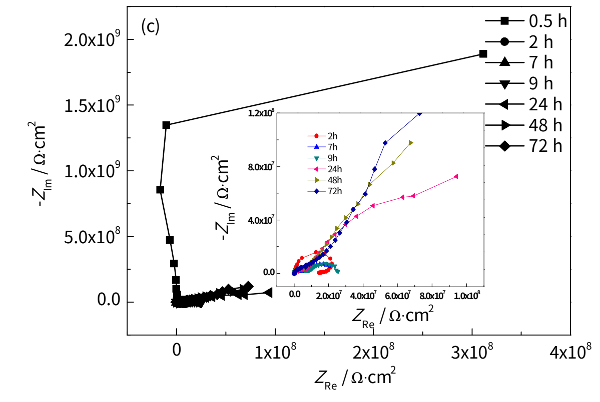
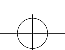


图1 不同浸泡时间下涂层试样在3.5%NaCl溶液中的Nyquist图

Fig.1 Nyquist plots of coating panels in 3.5%NaCl solution at different immersion times: (a) 1% coating, (b) 3% coating, (c) 5% coating



大值在10^9 Ω·cm^2以上，随着浸泡时间继续延长，容抗弧半径再次下降。3%涂层容抗弧半径变化趋势与1%涂层一致，只是容抗弧半径在9 h达到最大值，且弧半径在10^9 Ω·cm^2以上。5%涂层容抗弧半径在浸泡初期迅速下降，9 h左右容抗弧半径又慢慢增大，且弧半径在10^6 Ω·cm^2，比1%涂层和3%涂层小3个数量级。容抗弧半径的大小表明涂层阻抗的大小，初期涂层阻抗减小与涂层吸水劣化相关，5%涂层弧半径的迅速减小表明其吸水速度很快，耐腐蚀介质渗透性很差，而1%涂层和3%涂层弧半径减小相对缓慢，说明涂层表现出良好的耐蚀性。

在借鉴相关参考文献[16]，结合所研究腐蚀体系的特点，根据图2所示的等效电路图对3种涂层在不同浸泡时间下的腐蚀阻抗谱图进行拟合，得到1%装载蒙脱土、3%装载蒙脱土/环氧涂层在整个浸泡过程的等效电路图为$R(QR)$，如图3a所示，5%装载蒙脱土/环氧涂层在整个浸泡过程对应的拟合等效电路图依次为浸泡初期$R(QR)$、浸泡中期$R(Q(R(QR)))$和浸泡后期$R(Q(R(Q(R(QR)))))$，其中，R_s为溶液电阻，Q_c为涂层表面/腐蚀介质界面常相位角元件，其中参数n=0时代表纯电阻，n=1时代表纯电容，R_c为涂层孔隙电阻，Q_{dl}为界面双电层电容，R_{ct}为转移电荷电阻，反映涂层与基材界面间的信息，Q_v、R_v分别为深达涂层深处的金属基材与腐蚀介质间的界面电容和反应电阻，结果如图3所示。

浸泡初期，1%装载蒙脱土/环氧涂层阻抗值为10^9 Ω·cm^2，72 h后降低到10^8 Ω·cm^2。3%装载蒙脱土/环氧涂层在整个浸泡过程中阻抗值一直维持在10^9 Ω·cm^2以上。5%装载蒙脱土/环氧涂层最初浸泡时为10^9 Ω·cm^2，7 h后迅速下降，降低到10^6 Ω·cm^2。涂层电容表明涂层吸水程度，电容越大，说明涂层抗腐蚀介质渗透性越差，从图3b可以看出，3种涂层的电容值在浸泡初期随着浸泡时间的延长基本呈现增长趋势，1%装载蒙脱土/环氧涂层和5%装载蒙脱土/环氧涂层在浸泡24 h后涂层电容达到饱和状态，基本不变，3%装载蒙脱土/环氧涂层在浸泡9 h后电容随着浸泡时间的延长基本维持不变，达到饱和状态。3种涂层电容大小顺序：5%装载蒙脱土/环氧涂层＞1%装载蒙脱土/环氧涂层＞3%装载蒙脱土/环氧涂层。综上所述，可以得出涂层耐蚀性：3%装载蒙脱土/环氧涂层＞1%装载蒙脱土/环氧涂层＞5%装载蒙脱土/环氧涂层。

3.2 盐雾实验

图4为不同比例装载缓蚀剂的蒙脱土/环氧涂层盐雾实验后的照片。可以看出，盐雾实验1000 h后各种涂层表面划痕处均出现不同程度的起泡、渗透现象，结果如表1。5%装载蒙脱土/环氧涂层腐蚀现象最为严重，划痕两侧起泡面积为31%，大泡，最大盐水渗透宽度为25 mm，1%装载蒙脱土、3%装载蒙脱

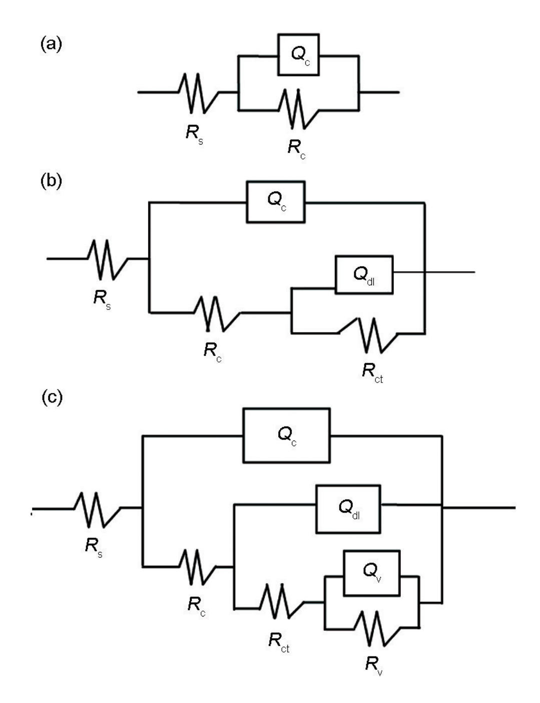


图2 不同浸泡时间涂层的等效电路图

Fig.2 EEC models for the coatings initial (a), middle (b) and last (c) immersion stages

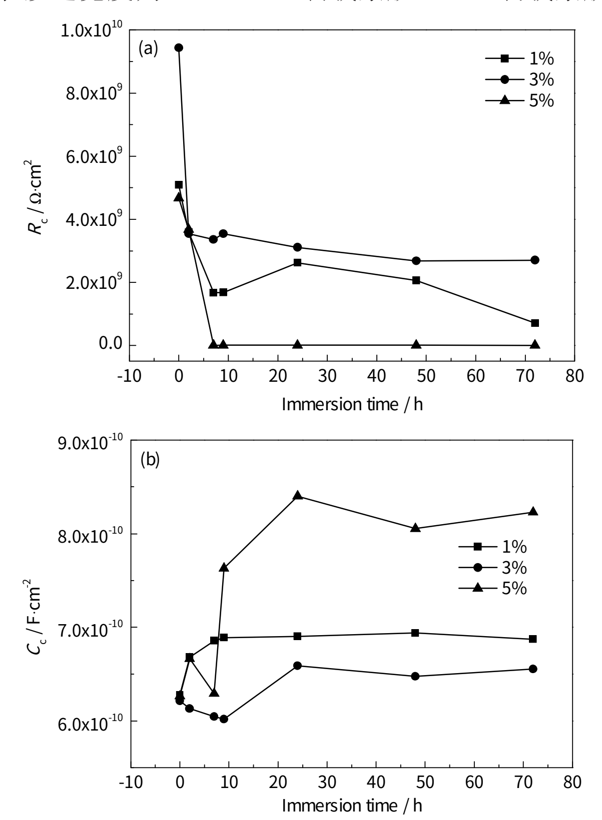
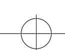


图3 涂层的电阻和电容随浸泡时间的变化

Fig.3 Coating resistance (a) and capacitance (b) changes during immersion



土/环氧涂层起泡面积、盐水渗透宽度都明显减小。随着装载蒙脱土含量的增加，涂层耐盐雾性能提高，随着比例继续增加 (5%)，反而降低，分析原因是由于蒙脱土特殊的片层结构可以提高涂层的耐腐蚀能力，但是过度添加，使涂层缺陷增多，耐蚀能力下降。

图5为盐雾实验1000 h后涂层试样划痕部位剥离后的SEM像和EDX谱。可以看出，3种涂层划痕处均腐蚀生成腐蚀产物，经EDX能谱分析3种涂层的腐蚀产物均含有Fe、O和Cl，其中，5%涂层腐蚀最为严重，最大腐蚀产物厚度约为60 μm，3%涂层腐蚀最为轻微，腐蚀产物厚度约为16~24 μm，表现出最佳的耐盐水渗透性。

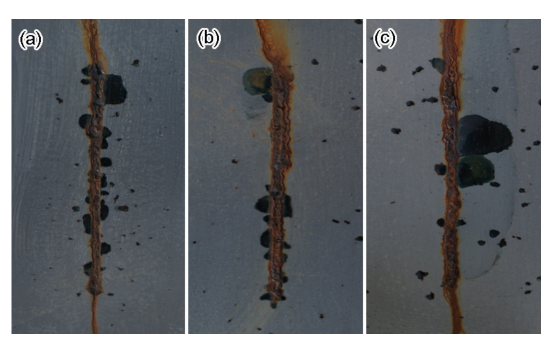


图4 涂层试样盐雾实验1000 h后的宏观形貌

Fig.4 Macro morphologies of coated panels after salt spray tests for 1000 h: (a) 1% coating, (b) 3% coating, (c) 5% coating

表1 盐雾实验1000 h后涂层试样的腐蚀情况

Table 1 Corrosion situation of coated panels after salt spray tests for 1000 h

Sample	Brine penetration width /mm	Bubbles area / %
1% coating	8~12	25
3% coating	6~11	15
5% coating	18~25	31

水的介电常数为80，远大于一般涂层的介电常数 (4~5)，其电导也远比有机涂层的大，因此，当涂层浸泡在腐蚀介质中 (3.5%NaCl)，其介电常数ε和比电导ρ增大，导致涂层的电容增大，电阻减小。从图4可以看出，浸泡初期涂层电容近似表现为线性关系，随着浸泡时间的延长，涂层电容逐渐趋于平稳，涂层的吸水量开始趋于饱和，呈现理想的Fick扩散定律[17-20]，据此可以利用公式 (1) 计算出腐蚀介质在涂层中的传输速率，结果如表2所示。

$$\lg(C_t/C_0)/\lg(C_\infty/C_0)=2/L\times(D/\pi)^{1/2}\times t^{1/2} \quad (1)$$

其中，C_0，C_t和C_∞分别为0时刻，时间t以及吸水饱和时涂层的电容，F·cm^{-2}，L为涂层厚度，cm，D为水在涂层中的扩散系数，cm^2/s。

3%装载蒙脱土/环氧涂层的水扩散系数 (9.89×10^{-11} cm^2/s) 要比1%装载蒙脱土 (1.25×10^{-10} cm^2/s)、5%装载蒙脱土/环氧涂层的水扩散系数 (1.94×10^{-10} cm^2/s) 小一个数量级，表现出最佳的抗介质渗透性。

交联的树脂会形成一定量的孔道，这些孔道就为水分子以及其他一些侵蚀性粒子提供通道，随着腐蚀时间的延长，促使孔道逐渐变大形成孔隙，涂层耐蚀性降低，直至腐蚀介质渗入腐蚀金属基材，涂层失效。利用式 (2) 计算涂层的孔隙率[21]，结果如图6所示。

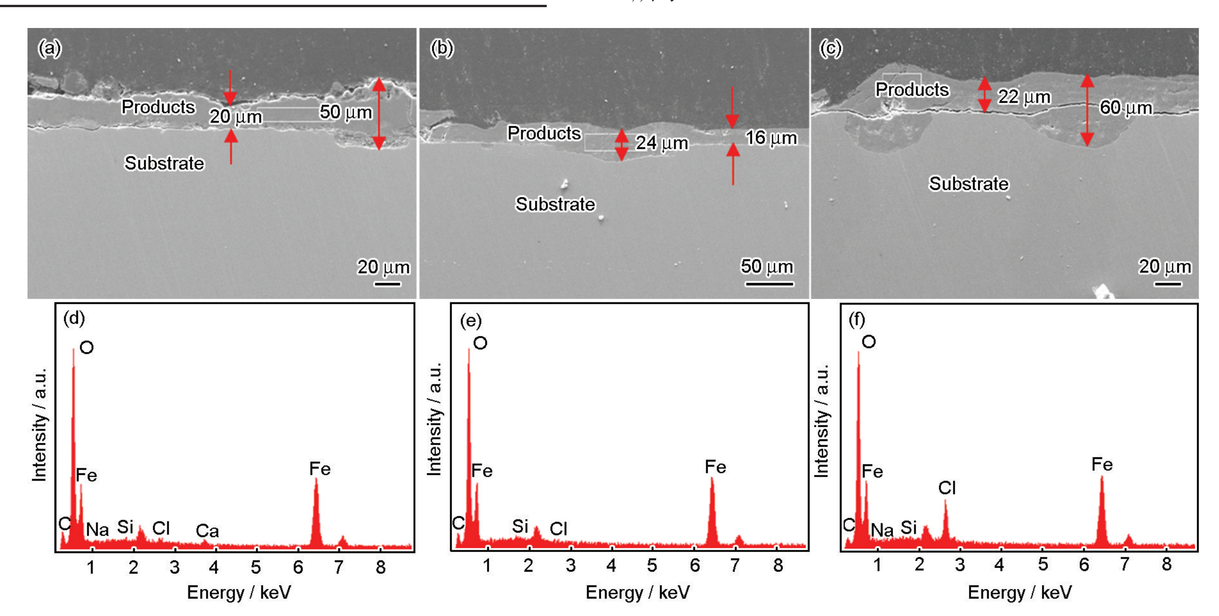
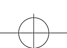


图5 盐雾实验1000 h后涂层试样划痕部位剥离后的SEM像和EDX谱

Fig.5 SEM images (a~c) and EDX analysis (d~f) of the stripping scribe sections of coating panels after salt spray tests (a, d) 1% coating, (b, e) 3% coating, (c, f) 5% coating



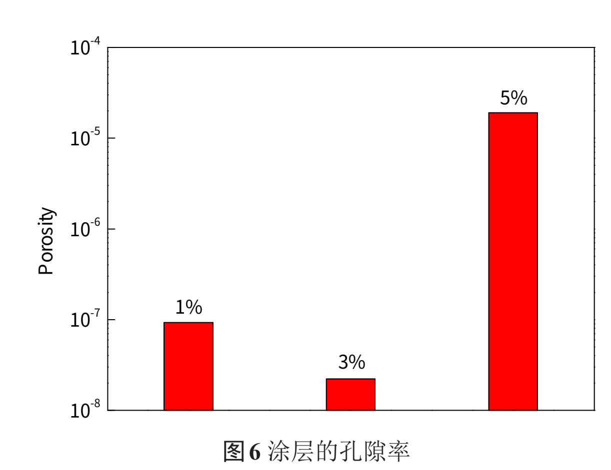


图6 涂层的孔隙率

Fig.6 Porosity of coatings in 3.5%NaCl solution

$$P = R_{pt}/R_c \quad (2)$$

式中，R_{pt}为涂层理论电阻，Ω·cm^2；R_c为涂层实测孔隙电阻，Ω·cm^2，其中：

$$R_{pt} = d/Ak \quad (3)$$

*d*为涂层厚度，μm；*A*为电极面积，cm^2；*k*为电解质电导率0.01 S·m^{-1} (3.5%NaCl，25 ℃)。

从图6可以看出，1%装载蒙脱土、3%装载蒙脱土和5%装载蒙脱土/环氧涂层的孔隙率依次为9.29×10^{-8}、2.22×10^{-8}和1.90×10^{-5}，5%装载蒙脱土/环氧涂层的孔隙率比其他两种涂层的孔隙率高三个数量级，耐腐蚀介质渗透性最差，3%装载蒙脱土/环氧涂层的孔隙率最小，表现出最佳的耐蚀性，与盐雾实验和电化学实验测试结果相一致。

蒙脱土在经过十八烷基胺改性后，极性发生改变，在环氧树脂中能够发挥其特殊的片状结构特性，对腐蚀介质起到一定的阻碍作用，而8-羟基喹啉的加入能与环氧分子或固化剂发生交联反应，形成交联密度更高的网状结构，以及其自身中心原子O电负性很强，对相邻原子上的电子吸附性很强，使其类似于正电荷质子形式存在，当腐蚀介质渗入涂层，出现阴极活化点，会吸附在其表面，起到缓蚀作用[15,22]。不同比例的装载缓蚀剂的蒙脱土/环氧涂层，随着装载缓蚀剂的蒙脱土比例的增加，涂层耐蚀性提高，随着比例的进一步增加 (5%)，反而造成涂层缺陷增多，孔隙率增大，耐蚀性降低。

4 结论

装载缓蚀剂的蒙脱土作为改性剂添加到环氧树脂中制备涂层，不同比例的添加量对涂层的性能影响很大，EIS测试结果显示，3%装载蒙脱土/环氧涂层在整个浸泡过程中其阻抗值一直在10^9 Ω·cm^{2}以上，1000 h盐雾实验后，试板划痕处腐蚀产物最少，水扩散系数比其他两种涂层小一个数量级，孔隙率最小，表现出最佳的耐蚀性。

参考文献

[1] 葛金龙, 王传虎, 秦英月等. 环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料性能研究进展 [J]. 热固性树脂, 2009, 24(3): 56

[2] 王有和, 庞玉锋, 盖仕辉等. 环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的制备 [J]. 矿产保护与利用, 2010, (2): 16

[3] 熊联明, 夏亮亮, 魏朝秀等. 环氧树脂/有机蒙脱土复合材料的制备与力学性能研究 [J]. 塑料工业, 2011, 39(5): 30

[4] 葛金龙, 王传虎, 秦英月等. 环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的制备及性能研究 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2008, (4): 25

[5] Lu J K, Ke M C, Yi X S, et al. Study on intercalation and exfoliation behavior of organoclays in epoxy resin [J]. J. Poolym. Sci., 2001, 39B: 115

[6] 吕建坤, 柯毓才, 漆宗能等. 环氧树脂/粘土纳米复合材料的制备与性能研究 [J]. 复合材料学报, 2002, 19(1): 117

[7] 胡幼华, 高辉, 齐陈泽等. 环氧树脂纳米复合材料的制备和性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(2): 29

[8] 徐卫兵, 何平笙. 环氧树脂/蒙脱土/咪唑纳米复合材料固化行为的研究 [J]. 高分子学报, 2001, 5: 629

[9] 哈恩华, 寇开昌, 颜录科等. 剥离型环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料研究 [J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(4): 568

[10] 李树岗, 王坤燕, 叶芳胜等. 环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的制备与剥离机理研究进展 [J]. 中国塑料, 2007, 21(11): 11

[11] 郭宁, 张明艳, 张晓虹. 环氧树脂/有机蒙脱土纳米复合材料的制备与表征 [J]. 绝缘材料, 2007, 40(1): 4

[12] Wang B, Qi N, Gong W, et al. Study on the microstructure and mechanical properties for epoxy resin/montmorillonite nanocomposites by positron [J]. Radiation Phys. Chem., 2007, 76: 146

[13] Cevdet K, Nakas G I, Nihat A I. Mechanical properties, flammability and char morphology of epoxy resin/montmorillonite nanocomposites [J]. Appl. Clay Sci., 2009, 46: 319

[14] Liu F C, Han E-H, Ke W, et al. Polar influence of the organic modifiers on the structure of montmorillonite in epoxy nanocomposites [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2013, 29(11): 1040

[15] 刘明明, 尹桂来, 刘福春. 二次插层蒙脱土的制备及其对环氧涂层耐蚀性的影响 [J]. 材料研究学报, 2014, 28(9): 668

[16] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2004

[17] 梁永纯, 赵书彦, 聂铭等. 纳米Zr粉改性环氧涂层的耐腐蚀性能研究 [J]. 材料研究学报, 2013, 27(2): 189

[18] Perez C, Collazo A, Izquierdo M, et al. Characterization of the barrier properties of different paint systems (Part1.Experiment set-up and ideal Fickian diffusion) [J]. Prog. Org. Coat., 1999, 36(2): 102

[19] Bellucci F, Nicodemo L, Water transport in organic coating [J]. Corrosion, 1993, 46(5): 235

[20] Hu J M, Zhang J Q, Cao C N. Determination of water uptake and diffusion of Cl- ion in epoxy primer on aluminum alloysin NaCl solution by electrochemical impedance spectroscopy [J]. Prog. Org. Coat., 2003, 46(5): 273

[21] 张智. 环氧和富锌两类复合涂层在几种腐蚀环境下失效行为的EIS研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2008

[22] 陈立庄. 有机缓蚀剂在环氧涂层中的作用机理研究 [D]. 江苏科技大学, 2006

